

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

*Better than 09-123352*

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07109363 A

(43) Date of publication of application: 25.04.95

(51) Int. Cl. C08J 5/18  
B32B 15/08  
C08L 67/02

(21) Application number: 05257431

(22) Date of filing: 15.10.93

(71) Applicant: TOYOBO CO LTD

(72) Inventor: KUZE KATSURO  
NAGANO HIROMU  
OTA SABURO  
ISAKA TSUTOMU

(54) POLYESTER FILM FOR METAL LAMINATION,  
LAMINATED METAL PLATE AND METALLIC  
CONTAINER

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a film for metal lamination having excellent scratch resistance and heat-resistance and enabling manufacture of can in a high productivity, provide a laminated metal plate obtained by laminating the film and provide a metallic container produced by forming the laminated metal plate in the form of a can.

CONSTITUTION: This polyester film for metal lamination is made of a polyester containing 0.3-10wt.% of a thermoplastic resin incompatible with the polyester. The polyester is a polyethylene terephthalate or a copolymer containing 70mol% of ethylene terephthalate unit and the content of the cyclic trimer of ethylene terephthalate in the film is 20.7wt.%. The laminated metal plate has the above film laminated to at least one surface of a metal plate. The metallic container is produced by forming the laminated metal plate.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

102

1, 2, ~~3, 4~~ 11, 15, 16, 17

25/10/93  
3, 5, 19

obv ~~with~~ 5451304

~~1, 2~~ 4, 6, 7, 14, 20, 21

Need

4, 6, 7

~~need~~

1, 2, 13, 14, 22-29

102/103  
1, 2, 11, 15, 16, 17, ~~18~~  
see p 21 of spec.

Obv ~~18~~  
3, 5, 19

Obv. w/ 5451304  
4, 6, 7, 14, 20, 21

Obv. w/ JP 2000158585

8, 9, 11

Obv w/ JP 2000158586

109  
obv w/ JP 2000158583

10

over

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-109363

(43)公開日 平成7年 (1995) 4月25日

(51)Int. Cl. °	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F D	9267-4F		
B 3 2 B 15/08	1 0 4 A	7148-4F		
C 0 8 L 67/02	L N Z			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平5-257431	(71)出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22)出願日	平成5年 (1993) 10月15日	(72)発明者	久世 勝朗 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東 洋紡績株式会社犬山工場内
		(72)発明者	永野 熙 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東 洋紡績株式会社犬山工場内
		(72)発明者	太田 三郎 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東 洋紡績株式会社犬山工場内
		(74)代理人	弁理士 岸本 瑛之助 (外3名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属ラミネート用ポリエステル系フィルム、ラミネート金属板及び金属容器

(57)【要約】

【目的】 耐スクラッチ性、耐熱性に優れ、製缶の生産性が良好である金属ラミネート用フィルム、及び該フィルムがラミネートされたラミネート金属板、並びに該ラミネート金属板を缶状に成形してなる金属容器を提供する。

【構成】 金属ラミネート用ポリエステル系フィルムは、ポリエステルには非相溶性の熱可塑性樹脂0.3～10重量%を含むポリエステルよりなる。ポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートまたはエチレンテレフタレート構成単位を70モル%以上含む共重合体であり、フィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体の含有量が0.7重量%以下である。および、金属板の少なくとも片面に、前記フィルムがラミネートされたラミネート金属板、並びに、前記ラミネート金属板を成形してなる金属容器。

obv. w/ 2001 58588

12

obv. w 2000158584

13

obv w/ 5753328

14

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステルには非相溶性の熱可塑性樹脂0.3～10重量%を含むポリエステルよりなることを特徴とする、金属ラミネート用ポリエステル系フィルム。

【請求項2】 ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレートまたはエチレンテレフタレート構成単位を70モル%以上含む共重合体であることを特徴とする、請求項1記載のポリエステル系フィルム。

【請求項3】 フィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体の含有量が0.7重量%以下であることを特徴とする、請求項2記載のポリエステル系フィルム。

【請求項4】 金属板の少なくとも片面に、請求項1～3のいずれか1項記載のポリエステル系フィルムがラミネートされたラミネート金属板。

【請求項5】 請求項4記載のラミネート金属板を成形してなる金属容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、清涼飲料、ビール、缶詰等の主として食料品容器用の金属材料に使用される金属ラミネート用ポリエステル系フィルム、及び該フィルムがラミネートされたラミネート金属板、並びに該ラミネート金属板を缶状に成形してなる金属容器に関するものである。さらに詳しくは、製缶工程でのフィルムの耐スクラッチ性が優れており製缶の生産性が良好で、かつレトリート処理等食品充填後の加熱処理によるフィルムからのオリゴマーの溶出量が抑制された金属ラミネート用フィルム、及び該フィルムがラミネートされたラミネート金属板、並びに該ラミネート金属板を缶状に成形してなる金属容器に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 金属缶の内面および外面の腐食防止には一般的には塗料が塗布され、その塗料としては熱硬化樹脂が使用されている。

【0003】 また腐食防止のために熱可塑性樹脂を用いる方法がある。例えばポリオレフィンフィルムを加熱したティンフリースチールにラミネートしたり、あるいはポリプロピレン樹脂をラミネートすることが試みられている。また、さらに耐熱性の良好なポリエステル系フィルムを金属板にラミネートし、該ラミネート金属板を用いて金属缶を成形することが検討されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、熱硬化性樹脂塗料を塗装する方法は、該塗料の多くは溶剤型であり塗膜の形成には150～250℃の高温での数分という長時間加熱が必要であり、かつ焼き付け時に多量の有機溶剤が飛散するので、工程の簡素化や公害防止等の改良が囑望されている。また、上記のような条件で塗布しても少量の有機溶剤が塗膜中に残存し、食料品を充填

した場合に有機溶剤が食料品中に移行し食料品の味や臭いに悪影響を及ぼす。また、塗料中に含まれる添加剤や架橋反応の不完全さに起因する低分子量物質が食料品中に移行し残存有機溶剤と同様の悪影響を及ぼす。

【0005】 一方、熱可塑性樹脂フィルムを用いる方法では、上記課題のうち工程の簡素化や公害防止等の課題は解決される。しかしながら、熱可塑性樹脂フィルムとして、例えばポリエチレンやポリプロピレン系のオレフィン樹脂フィルムを用いた場合は、フィルムの耐熱性が低くレトリート処理で白色化し剥離することがある。また、オレフィン樹脂フィルムは柔らかいため耐スクラッチ性が劣るという問題を有している。フィルムの耐スクラッチ性が劣ると、例えば製缶工程でラミネート金属板の毎葉を移送する時や巻締め加工等の加工工程でフィルム表面にスクラッチ傷が発生し、商品価値が落ちるという問題がある。さらに、上記熱硬化性樹脂塗料における残留溶剤の食料品中への移行という問題点は解決されるが、オレフィン樹脂フィルムでは、成膜時に発生した低分子量物質や熱安定剤等の添加剤が食料品中へ移行することによって食料品の味や臭いに悪影響を及ぼすという問題がある。また、オレフィン樹脂フィルムは耐フレーバー性に劣り、食料品中の香気成分が吸着するという問題がある。

【0006】 また、熱可塑性樹脂フィルムとしてポリエステル系フィルムを用いた場合は、ポリオレフィン樹脂フィルムの上記問題点が改良され、これまでのところ最も好ましい方法である。すなわち、ポリエステル系フィルムは、オレフィン樹脂フィルムに比べ耐スクラッチ性が良好である。さらに、耐熱性が優れているため熱安定剤等の添加剤が不要であり、かつ、耐熱性が良好であり低分子量物質の生成も少なく、ポリオレフィン樹脂フィルムに比べ添加剤や低分子量物質の移行による食料品の味や臭いの問題は大幅に改良される。しかしながら、通常のポリエステルフィルムでは耐スクラッチ性のレベルが尚充分でなく、その改良が囑望されていた。このため、ポリエステルフィルムの耐スクラッチ性を改良する方法として、ポリエステルフィルムの表面に潤滑性や耐スクラッチ性に優れた有機被膜をコーティング法で形成するコーティング被膜法が提案されている。確かに、該コーティング被膜法で耐スクラッチ性は改良されるが、コーティング過程で有機溶剤を使用する必要があり、その溶剤の極く一部が被膜層に残存し、食料品を充填した場合に該有機溶剤が食品の味や臭いに悪影響を及ぼすという問題がある。また、有機被膜層から低分子量物質が溶出し、残存有機溶剤と同様の悪影響を及ぼすという問題もある。

【0007】 本発明の目的は、上記従来技術の諸問題を解決し、耐スクラッチ性、耐熱性に優れ、製缶の生産性が良好である金属ラミネート用フィルム、及び該フィルムがラミネートされたラミネート金属板、並びに該ラミ

ネット金属板を缶状に成形してなる金属容器を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の金属ラミネート用ポリエステル系フィルムは、ポリエステルには非相溶性の熱可塑性樹脂0.3～10重量%を含むポリエステルよりなることを特徴とするものである。

【0009】また、本発明のラミネート金属板は、金属板の少なくとも片面に、前記ポリエステル系フィルムがラミネートされたものである。さらに、本発明の金属容器は、前記ラミネート金属板を成形してなるものである。

【0010】以下、本発明について詳しく説明する。

【0011】本発明で用いられるポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートまたはエチレンテレフタレート構成単位を70モル%以上含む共重合体であることが好ましい。エチレンテレフタレート単位が70モル%未満では、耐熱性が低下し、例えば金属缶材にラミネートする場合の加工時にフィルムが伸びたり、熱収縮による幅縮小、皺の発生等が起るため、ラミネート条件のマイルド化が必要となり加工の生産性が低下したり、ポリエステルの原料費が高くなり経済的に不利になる等の問題が起り好ましくない。

【0012】テレフタル酸以外の共重合に用いられるジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニールジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸等が例示できる。これら共重合成分の中で、耐フレーバー性の低下が少ない点より、イソフタル酸やナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸の使用が好ましい。

【0013】エチレングリコール以外の共重合に用いられるグリコール成分としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ドデカンメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオール、ビスフェノール誘導体のエチレンオキサイド付加体等の芳香族ジオール類等が例示できる。

【0014】本発明において、ポリエステルは、極限粘度が0.5以上のものであることが好ましい。

【0015】本発明で用いられるポリエステルには非相溶の熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスルホン酸系樹脂、全芳香族ポリエステル系樹脂等が挙げられる。これら熱可塑性樹脂は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0016】本発明において、上記熱可塑性樹脂のポリエステルへの添加量は0.3～10重量%であるが、0.5～5重量%が好ましい。0.3重量%未満では、高温でのフィルムと金属との滑り性の向上効果が小さく、耐スクラッチ性の改良効果が発現しない。逆に5重量%を越えると、高温でのフィルムと金属との滑り性の向上効果が飽和し、かつ、フィルムの製膜性が低下する。熱可塑性樹脂のポリエステルへの添加量を0.3～10重量%とすることにより、80℃でのフィルムと金属との動摩擦係数が0.45以下となり、耐スクラッチ性が実用レベルとなる。

【0017】上記熱可塑性樹脂のポリエステルフィルムへの添加は、ポリエステルの製造工程で行ってもよいし、ポリエステル樹脂と上記熱可塑性樹脂とを熔融混練法で行なってもよい。また、ポリエステルフィルムの製造時に、高濃度の上記熱可塑性樹脂を含むマスターバッチを添加することにより行ってもよい。このような方法により、本発明の金属ラミネート用ポリエステル系フィルムを得ることができる。

【0018】また、本発明のポリエステル系フィルムにおいては、上記熱可塑性樹脂と、無機微粒子や架橋高分子粒子とを併用することも好ましい。この場合、無機微粒子や架橋高分子粒子の添加量は、一般に0.05～2重量%である。

【0019】また、ポリエステルには、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、顔料、帯電防止剤、潤滑剤、結晶核剤等を配合することもできる。

【0020】本発明のポリエステル系フィルムは、フィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体の含有量が0.7重量%以下であることが好ましい。この含有量は、0.6重量%以下がより好ましく、0.5重量%以下が特に好ましい。エチレンテレフタレート環状三量体の含有量が0.7重量%を越えると、レトルト処理等の食品充填後の加熱処理によりフィルムからオリゴマーの溶出が多くなり、缶内面ラミネートフィルムの場合には、食品にオリゴマーが移行し食品の味に対して悪影響を及ぼすので好ましくない。また、缶外面ラミネートフィルムの場合には、フィルム表面にオリゴマーが析出し外観の美観が損われるので好ましくない。ここでいうオリゴマーとは、エチレンテレフタレート環状三量体を主成分とするものである。

【0021】本発明において、ポリエステルは公知の方法により製造することができる。すなわち、エステル交換法、直接重合法、あるいは分子量を高めるために固相重合法等により製造することができる。これらのうち、固相重合法が、エチレンテレフタレート環状三量体の含有量を低くする意味で好ましい方法である。

【0022】本発明において、エチレンテレフタレート環状三量体の含有量を0.7重量%以下にする方法は特

に制限はなく、製膜後のフィルムから水や有機溶剤でエチレンテレフタレート環状三量体を抽出除去することで達成してもよいし、エチレンテレフタレート環状三量体含有量の少ないポリエステルを原料を用いることにより達成してもよい。後者の方法を採用するのが経済的であり推奨される。エチレンテレフタレート環状三量体の少ないポリエステル原料を製造する方法も何ら制限はなく、減圧加熱処理法、固相重合法、水や有機溶剤による抽出法およびこれらの方法を組合せた方法等を挙げることができる。特に固相重合法でエチレンテレフタレート環状三量体量を低減させた後、水抽出により更に該環状三量体量低減させる方法は、原料ポリエステル中のエチレンテレフタレート環状三量体含有量が少なく、かつ、製膜工程でのエチレンテレフタレート環状三量体の生成量が抑えられるので最も好ましい方法である。

【0023】本発明のポリエステルフィルムは未延伸フィルムであっても、延伸フィルムであってもよい。延伸フィルムの場合は1軸延伸および2軸延伸のいずれでもよいが、等方性より2軸延伸フィルムが特に好ましい。該フィルムの製造法も何ら制限を受けない。例えば、延伸フィルムの場合は、Tダイ法、チューブラー法のいずれの方法も適用できる。また、該ポリエステルフィルムは単層であっても、複層であってもよい。

【0024】上記ポリエステル系フィルムを、金属板の片面あるいは両面にラミネートすることにより、本発明のラミネート金属板を得ることができる。上記ポリエステルの金属板へのラミネート法は特に限定はなく、例えばドライラミネート法やサーマルラミネート法等を採用することができる。接着剤層の具体例としては、エポキシ樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエステルポリウレタン系樹脂、イソシアネート系樹脂等、あるいはこれらの各種変性樹脂を挙げることができる。ポリエステルフィルムの上層に低融点のポリエステル樹脂層を積層した多層フィルムを共押出し法で製造し、金属板の通電加熱によりサーマルラミネートする方法が推奨される。また、ポリエステルフィルムに接着剤層を積層した後、金属板とラミネートする方法では、部分硬化状態で接着剤層フィルム上に形成しておき、金属板にラミネートした状態で完全に硬化させるようにする方法が推奨される。硬化方法としては熱、光および電子線等による方法が推奨される。また、両面ラミネートの場合は、同時に両面ラミネートしてもよいし、逐次でラミネートしてもよい。

【0025】上記ラミネート金属板を成形することにより、本発明の金属容器を得ることができる。ラミネート金属板の金属容器への成形法も何ら制限を受けないが、天地蓋を巻締めて内容物を充填する、いわゆるピース缶として用いるのが特に推奨される。

【0026】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明をより具体的に説

明する。

【0027】実施例で用いた測定方法は次の通りである。

【0028】(1) 高温摩擦係数

50mm×70mmの接触面積を有する重量1.5kgの滑走子にフィルムサンプルをセットし、80℃のティンフリースチル板を速度250mm/分で滑走した時の動摩擦係数を測定した。

【0029】(2) 耐スクラッチ性

10 東洋精機(株)製の染色堅牢度摩擦試験機にて、フィルムサンプルをセットした荷重400gの摩擦子を、80℃のティンフリースチル板を100mmの往復距離で30往復/分の条件で1分間摩擦処理した後のフィルム表面の傷を肉眼観察で評価した。

○: 傷がほとんど認められない。

△: 部分的に傷が認められる。

×: 全面に傷が認められる。

△以上は実用性がある。

20 【0030】(3) ポリエステルフィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体の定量法

ポリエステルフィルムをヘキサフルオロアルコール/クロロホルム=2/3(V/V)に溶解し、メタノールでポリエステルを沈殿させ、沈殿物を濾別する。濾液を蒸発乾固し、該蒸発乾固物をジメチルホルムアミドに溶解する。該溶液を液体クロマトグラフィー法で展開し、エチレンテレフタレート環状三量体量を定量した。

【0031】

(4) 金属板ラミネートフィルムのオリゴマー溶出量

30 10cm角の金属板ラミネートフィルムを500ccの蒸留水とともに、120℃で30分間レトルト処理する。処理後の金属板ラミネートフィルムを風乾し、フィルム表面の状態をルーペで観察しオリゴマー溶出の有無を判定した。

【0032】【実施例1】平均粒径1.5μmの凝集タイプのシリカ0.1重量%と、ポリスチレン樹脂1重量%とを含み、抽出法で低オリゴマー化した極限粘度が0.70で、エチレンテレフタレート環状三量体含有量が0.33重量%のポリエチレンテレフタレート97重量部と、ポリエチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールエーテルブロック共重合体3重量部との混合物を、Tダイ法で熔融押し無定形シートとした後、縦方向に90℃で3.5倍、横方向に3.5倍延伸し、200℃で熱固定をし、厚さ12μmのフィルムを得た。該ポリエステルフィルムの片面に接着剤(東洋インク社製のポリウレタン系接着剤「アドコート」および硬化剤の混合物)を固形分換算で4g/m<sup>2</sup>コーティングし、乾燥し40℃で24時間エージングして、ラミネート用フィルムを得た。

50 【0033】得られたラミネート用フィルムを脱脂処理した冷延伸鋼板の両面にサーマルラミネート法によって

ラミネートし、両面ラミネート鋼板を得た。

【0034】得られたラミネート用フィルムおよびラミネート鋼板の特性を表1に示す。

【0035】本実施例で得られたフィルムおよびラミネート鋼板は、高温でのフィルムと金属との滑り性が良好で耐スクラッチ性が優れており、かつ、オリゴマーの溶出量も少なく、金属ラミネート用フィルムおよびラミネート鋼板として高品質であった。

【0036】本実施例で得たフィルムを缶胴内面および底蓋の内面および外面用として用い、3ピース缶として製缶したところ、製缶過程で該フィルムの表面にスクラッチ傷が入ることなく高速度で製缶できた。さらに、該成形缶にコーヒーを充填しレトルト処理をしたが、フィルムからのオリゴマーや有機溶剤のコーヒー中への移行がなく味覚の変化が無く商品価値の高いものであった。また、レトルト処理をしても底蓋外面にオリゴマーの析出は認められなかった。

【0037】【比較例1】実施例1においてポリスチレン樹脂を用いなかった以外は、実施例1と同様の方法でラミネート用フィルムおよびラミネート鋼板を得た。これらラミネート用フィルムおよびラミネート鋼板の特性を表1に示す。

【0038】本比較例で得られたフィルムおよびラミネート鋼板は、高温でのフィルムと金属との滑り性が悪く、耐スクラッチ性に劣るものであり、金属ラミネート用フィルムおよびラミネート鋼板として低品質であった。

【0039】本比較例で得たフィルムを用い実施例1と同様にして3ピース缶として製缶したが、製缶過程で該フィルムの表面にスクラッチ傷が入り商品価値の低いものしか得られなかった。

【0040】【比較例2】実施例1においてポリスチレン樹脂の添加量を15重量%とした以外は、実施例1と同様の方法で製膜したが、製膜時のフィルムの破断が多く実用上問題があった。

【0041】【比較例3】平均粒径1.5 $\mu$ mの凝集タイプのシリカ0.1重量%を含み、熔融重合法で製造した極限粘度が0.65で、エチレンテレフタレート環状三量体含有量が1.0重量%のポリエチレンテレフタレートを用いた以外は、実施例1と同様の方法でラミネート用フィルムおよびラミネート鋼板を得た。これらラミネート用フィルムおよびラミネート鋼板の特性を表1に示す。

【0042】本比較例で得られたフィルムおよびラミネート鋼板は、高温でのフィルムと金属との滑り性が悪く、耐スクラッチ性に劣り、かつ、オリゴマー含有量が高くオリゴマー溶出量が多く、金属ラミネート用フィルムおよびラミネート鋼板として低品質であった。

【0043】本比較例で得たフィルムを用い実施例1と同様にして3ピース缶として製缶し、コーヒーを充填し

たが、製缶工程で該フィルムの表面にスクラッチ傷が入り、かつ、レトルト処理により底蓋外面にオリゴマー析出があり、商品価値の低いものであった。

【0044】【実施例2】無機粒子として平均粒径1.5 $\mu$ mの凝集タイプのシリカ0.3重量%と、低密度ポリエチレン1.0重量%とを含むポリエチレンエチレンテレフタレートを用いた以外は、実施例1と同様の方法でラミネート用フィルムおよびラミネート鋼板を得た。これらラミネート用フィルムおよびラミネート鋼板の特性を表1に示す。

【0045】本実施例で得られたフィルムおよびラミネート鋼板は、高温でのフィルムと金属との滑り性が良好で耐スクラッチ性も優れており、かつ、オリゴマー溶出量も少なく金属ラミネート用フィルムとして高品質であった。

【0046】本実施例で得たフィルムを用い実施例1と同様にして3ピース缶として製缶し、コーヒーを充填したが、実施例1と同様に商品価値の高いものであった。

【0047】【比較例4】平均粒径1.5 $\mu$ mの凝集タイプのシリカに替えて低密度ポリエチレン0.2重量%を用いた以外は、比較例3と同様の方法でラミネート用フィルムおよびラミネート鋼板を得た。これらラミネート用フィルムおよびラミネート鋼板の特性を表1に示す。

【0048】本比較例で得られたフィルムおよびラミネート鋼板は、比較例3のフィルムと同様に低品質のものであった。

【0049】また、3ピース缶として製缶し、コーヒーを充填したが、比較例3と同様に商品価値の低いものであった。

【0050】【実施例3】平均粒径2.4 $\mu$ mの凝集タイプのシリカ0.25重量%と、6ナイロン1.5重量%とを含み、固相重合法で製造した極限粘度が0.75で、エチレンテレフタレート環状三量体含有量が0.4重量%のポリエチレンテレフタレートを用いた以外は、実施例1と同様の方法でラミネート用フィルムおよびラミネート鋼板を得た。これらラミネート用フィルムおよびラミネート鋼板の特性を表1に示す。

【0051】本実施例で得られたフィルムおよびラミネート鋼板は、実施例1と同様に高品質なものであった。また、3ピース缶として製缶し、コーヒーを充填したが、実施例1と同様に商品価値の高いものであった。

【0052】

【発明の効果】本発明の金属ラミネート用ポリエステル系フィルムは、上述したように、高温でのフィルムと金属との滑り性に優れており、製缶工程でのフィルム表面の耐スクラッチ性が良好で高速で製缶ができ、かつ、レトルト処理等食品充填後の加熱処理においても、ラミネート用フィルムからのオリゴマーの溶出が抑制されているので、オリゴマーの食品中への移行や、フィルム表面

へのオリゴマーの析出による表面外観の低下が起らない。従って、本発明のフィルムは、金属板のラミネート用フィルムとして極めて有用である。

【0053】

【表1】

	フ イ ル ム 特 性			ラミネート鋼板特性
	高温摩擦係数	耐スクラッチ性	エチレンテレフタレート遊状三量体含有量(重量%)	オリゴマー析出
実施例1	0.31	○	0.41	無
実施例2	0.28	○	0.39	無
実施例3	0.32	○	0.52	無
比較例1	0.65	×	0.40	無
比較例3	0.65	×	1.0	有
比較例4	0.62	×	1.0	有

## 【手続補正書】

【提出日】平成5年10月26日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】上記ラミネート金属板を成形することにより、本発明の金属容器を得ることができる。ラミネート金属板の金属容器への成形法も何ら制限を受けないが、天地蓋を巻締めて内容物を充填する、いわゆる3ピース缶として用いるのが特に推奨される。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】(1) 高温摩擦係数

50mm×70mmの接触面積を有する重量1.5kg

の滑走子にフィルムサンプルをセットし、80℃のティンフリースチル板上を速度250mm/分で滑走した時の動摩擦係数を測定した。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】(2) 耐スクラッチ性

東洋精機(株)製の染色堅牢度摩擦試験機にて、フィルムサンプルをセットした荷重400gの摩擦子を、80℃のティンフリースチル板上を100mmの往復距離で30往復/分の条件で1分間摩擦処理した後のフィルム表面の傷を肉眼観察で評価した。

○: 傷がほとんど認められない。

△: 部分的に傷が認められる。

×: 全面に傷が認められる。

△以上は実用性がある。

フロントページの続き

(72)発明者 井坂 勤

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡

績株式会社内

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the lamination metal plate which the polyester system film for a metal lamination used mainly for metallic materials for food containers, such as a soft drink, Biel, and canning, and this film laminated, and the metal vessel which comes to fabricate this lamination metal plate in the shape of a can in a list. In more detail, the scratch-proof nature of the film in a canning process is excellent, and the productivity of canning is good and is related with the lamination metal plate which the film for a metal lamination with which the elution volume of the oligomer from the film by heat-treatment after food restoration, such as retorting, was controlled, and this film laminated, and the metal vessel which comes to fabricate this lamination metal plate in the shape of a can in a list.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally a coating is applied for the corrosion prevention of the inside of a metal can, and external surface, and heat-curing resin is used as the coating.

[0003] Moreover, there is a method of using thermoplastics for corrosion prevention. For example, it laminates in the chromium plated tinfree steel which heated the polyolefine film, or to laminate polypropylene resin is tried. Furthermore, a heat-resistant good polyester system film is laminated in a metal plate, and fabricating a metal can using this lamination metal plate is examined.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since these many of coatings are solvent molds, and the approach of painting a thermosetting resin coating needs it for formation of a paint film in long duration heating of several 150-250-degree C minutes in an elevated temperature, and it can be burned and a lot of organic solvents sometimes disperse, much of amelioration of the simplification of a process, prevention of pollution, etc. is expected. Moreover, even if it applies on the above conditions, when a little organic solvent remains in a paint film and is filled up with food, an organic solvent shifts into food and has a bad influence on the taste and smell of food. Moreover, the low-molecular-weight matter resulting from the imperfection of the additive contained in a coating or crosslinking reaction shifts into food, and does the same bad influence as a residual organic solvent.

[0005] On the other hand, by the approach using a thermoplastics film, technical problems, such as simplification of a process and prevention of pollution, are solved among the above-mentioned technical problems. However, as a thermoplastics film, when polyethylene and the olefine resin film of a polypropylene system are used, the thermal resistance of a film may whiten and exfoliate in retorting low. Moreover, since an olefine resin film is soft, it has the problem that scratch-proof nature is inferior. When the scratch-proof nature of a film is inferior, a scratch blemish occurs on a film front face at processing processes, such as a time of transporting \*\*\*\* of a lamination metal plate, for example at a canning process, and volume bundle processing, and there is a problem that commodity value falls. Furthermore, with an olefine resin film, although the trouble of shift into the food of the residual solvent in the above-mentioned thermosetting resin coating is solved, when additives generated at the time of membrane formation, such as low-molecular-weight matter and a thermostabilizer, shift into food, there

is a problem of having a bad influence on the taste and smell of food. Moreover, an olefine resin film is inferior to flavor-proof nature, and has the problem that the aroma component in food adsorbs.

[0006] Moreover, when a polyester system film is used as a thermoplastics film, the above-mentioned trouble of a polyolefin resin film is improved, and it is the most desirable approach the place which is the former. That is, a polyester system film has good scratch-proof nature compared with an olefine resin film. Furthermore, since thermal resistance is excellent, additives, such as a thermostabilizer, are unnecessary, and thermal resistance is good, there is also little generation of the low-molecular-weight matter, and the taste and the stinking thing problem of food by shift of an additive and the low-molecular-weight matter are sharply improved compared with a polyolefin resin film. However, in addition, usual polyester film was not enough as the level of scratch-proof nature, and much of the amelioration was expected. For this reason, the coating coat method which forms organic coating which was excellent in lubricity or scratch-proof nature on the surface of polyester film with a coating method as an approach of improving the scratch-proof nature of polyester film is proposed. Surely, although scratch-proof nature is improved by this coating coat method, it is necessary to use an organic solvent in a coating process, and when \*\*\*\* of the solvent part remains in a coat layer and is filled up with food, there is a problem that this organic solvent has a bad influence on the taste and smell of food. Moreover, the low-molecular matter is eluted from an organic-coating layer, and there is also a problem of doing the same bad influence as a residual organic solvent.

[0007] The purpose of this invention solves many problems of the above-mentioned conventional technique, is excellent in scratch-proof nature and thermal resistance, and is to provide the lamination metal plate which the film for a metal lamination with good productivity and this film of canning laminated, and a list with the metal vessel which comes to fabricate this lamination metal plate in the shape of a can.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The polyester system film for a metal lamination of this invention is characterized by becoming polyester from the polyester containing 0.3 - 10 % of the weight of thermoplastics of immiscible nature.

[0009] Moreover, said polyester system film laminates the lamination metal plate of this invention at least on one side of a metal plate. Furthermore, the metal vessel of this invention comes to fabricate said lamination metal plate.

[0010] Hereafter, this invention is explained in detail.

[0011] the polyester used by this invention -- polyethylene terephthalate or an ethylene terephthalate configuration unit -- more than 70 mol % -- it is desirable that it is the included copolymer. Since a film is extended at the time of processing in case thermal resistance falls, for example, an ethylene terephthalate unit laminates in metal-can material less than [ 70 mol % ] or the width-of-face contraction by the heat shrink, the formation of wrinkles, etc. happen, problems, such as mild-ization of lamination conditions being needed, the productivity of processing falling, or the raw material expense of polyester becoming high, and becoming disadvantageous economically, happen and are not desirable.

[0012] As a dicarboxylic acid component used for copolymerization other than a terephthalic acid, alicycle group dicarboxylic acid, such as aliphatic series dicarboxylic acid, such as aroma acid dicarboxylic acid, such as isophthalic acid, a phthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, and diphenyl dicarboxylic acid, an adipic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, Deccan dicarboxylic acid, dodecane dicarboxylic acid, and dimer acid, and cyclohexane dicarboxylic acid, etc. can be illustrated. In these copolymerization component, use of aromatic series dicarboxylic acid, such as isophthalic acid and naphthalene dicarboxylic acid, is more desirable than a point with few falls of flavor-proof nature.

[0013] As a glycol component used for copolymerization other than ethylene glycol, aromatic series diols, such as an ethyleneoxide adduct of alicycle group diols, such as aliphatic series diols, such as a diethylene glycol, triethylene glycol, a propanediol, butanediol, hexandiol, a dodecane methylene glycol, and neopentyl glycol, and cyclohexane dimethanol, and a bisphenol derivative, can be illustrated.

[0014] As for polyester, in this invention, it is desirable that limiting viscosity is 0.5 or more things.

[0015] As immiscible thermoplastics, polyolefine system resin, polystyrene system resin, Pori acrylic

resin, polycarbonate system resin, polyamide system resin, polysulfone acid system resin, all aromatic polyester system resin, etc. are mentioned to the polyester used by this invention. These thermoplastics may be used independently and may use two or more sorts together.

[0016] In this invention, although the addition to the polyester of the above-mentioned thermoplastics is 0.3 - 10 % of the weight, 0.5 - 5 % of the weight is desirable. At less than 0.3 % of the weight, the improvement effectiveness of the slipping nature of the film in an elevated temperature and a metal is small, and the amelioration effectiveness of scratch-proof nature is not discovered. Conversely, if 5 % of the weight is exceeded, the improvement effectiveness of the slipping nature of the film in an elevated temperature and a metal will be saturated, and the film production nature of a film will fall. By making the addition to the polyester of thermoplastics into 0.3 - 10 % of the weight, the dynamic friction coefficient of a 80-degree C film and a metal becomes 0.45 or less, and scratch-proof nature serves as practical use level.

[0017] Addition to the polyester film of the above-mentioned thermoplastics may be performed by the production process of polyester, and polyester resin and the above-mentioned thermoplastics may be performed by the melting kneading method. Moreover, you may carry out by adding the masterbatch which contains the above-mentioned high-concentration thermoplastics at the time of manufacture of polyester film. By such approach, the polyester system film for a metal lamination of this invention can be obtained.

[0018] Moreover, in the polyester system film of this invention, it is also desirable to use together the above-mentioned thermoplastics, and a non-subtlety particle and a crosslinked polymer particle. In this case, generally the addition of a non-subtlety particle or a crosslinked polymer particle is 0.05 - 2 % of the weight.

[0019] Moreover, an antioxidant, a thermostabilizer, an ultraviolet ray absorbent, a plasticizer, a pigment, an antistatic agent, lubricant, a crystalline-nucleus agent, etc. can also be blended with polyester if needed.

[0020] As for the polyester system film of this invention, it is desirable that the content of the ethylene terephthalate annular trimer in a film is 0.7 or less % of the weight. This content has 0.6 or less more desirable % of the weight, and especially its 0.5 or less % of the weight is desirable. If the content of an ethylene terephthalate annular trimer exceeds 0.7 % of the weight, the elution of oligomer increases from a film by heat-treatment after food restoration of retorting etc., and since oligomer shifts to food and a bad influence is done to the taste of food, in the case of a can inside laminate film, it is not desirable. Moreover, in the case of a can external surface laminate film, since oligomer deposits on a film front face and the fine sight of an appearance is spoiled, it is not desirable. Oligomer here uses an ethylene terephthalate annular trimer as a principal component.

[0021] In this invention, polyester can be manufactured by the well-known approach. That is, in order to raise an ester interchange method, a direct polymerization method, or molecular weight, it can manufacture by a solid-state-polymerization method etc. It is a desirable approach among these in the semantics to which a solid-state-polymerization method makes the content of an ethylene terephthalate annular trimer low.

[0022] In this invention, especially a limit does not have the approach of carrying out the content of an ethylene terephthalate annular trimer to 0.7 or less % of the weight, you may attain from the film after film production by carrying out extract removal of the ethylene terephthalate annular trimer by water or the organic solvent, and polyester with few ethylene terephthalate annular trimer contents may be attained by using a raw material. It is economical to adopt the latter approach and it is recommended. In any way, a limit does not have a method of manufacturing a polyester raw material with few ethylene terephthalate annular trimers, either, and it can mention the approach which combined a heating under reduced pressure approach, a solid-state-polymerization method, the extraction methods by water or the organic solvent, and these approaches. After reducing the amount of ethylene terephthalate annular trimers especially by the solid-state-polymerization method, the approach of carrying out the amount reduction of these annular trimers further by water extract has few ethylene terephthalate annular trimer contents in raw material polyester, and since the amount of generation of the ethylene terephthalate

annular trimer in a film production process is stopped, it is most desirable approach.

[0023] The polyester film of this invention may be an unstretched film, or may be an oriented film. In the case of an oriented film, any of 1 shaft extension and biaxial extension are sufficient, but especially a biaxial oriented film is more desirable than isotropy. The manufacturing method of this film does not receive a limit at all, either. For example, in the case of an oriented film, any approach of a T-die method and tubular \*\* is applicable. Moreover, this polyester film may be a monolayer or may be a double layer.

[0024] The lamination metal plate of this invention can be obtained by laminating the above-mentioned polyester system film to one side or both sides of a metal plate. Especially limitation does not have a method of laminating the metal plate of the above-mentioned polyester film, for example, it can adopt the dry laminate method, the thermal laminating method, etc. As an example of an adhesives layer, these various or modified resin, such as an epoxy resin, polyurethane system resin, polyester system resin, polyester polyurethane system resin, and isocyanate system resin, can be mentioned. The multilayer film which carried out the laminating of the polyester resin layer of the low melting point to the upper layer of polyester film is manufactured by the co-extrusion method, and the approach of carrying out a thermal lamination with energization heating of a metal plate is recommended. Moreover, after carrying out the laminating of the adhesives layer to polyester film, by the metal plate and the approach of laminating, it forms on the adhesives layer film in the state of partial hardening, and the approach it is made to stiffen completely in the condition of having laminated in the metal plate is recommended. As the hardening approach, the approach by heat, light, an electron ray, etc. is recommended. moreover, in a double-sided lamination, a double-sided lamination may be carried out, and it may appear in coincidence serially, and it may laminate.

[0025] The metal vessel of this invention can be obtained by fabricating the above-mentioned lamination metal plate. although the method of fabricating the metal vessel of a lamination metal plate does not receive a limit at all, either -- a top-and-bottom lid -- \*\*\*\*\* -- especially using as the so-called piece can filled up with contents is recommended.

[0026]

[Example] Next, an example is given and this invention is explained more concretely.

[0027] The measuring method used in the example is as follows.

[0028] (1) The film sample was set to the skid child with a weight of 1.5kg who has an elevated-temperature coefficient-of-friction 50mmx70mm touch area, and the dynamic friction coefficient when gliding over a 80-degree C TIN free still plate by part for 250mm/in rate was measured.

[0029] (2) The colorfastness friction tester of Make [ machine / scratch-proof nature Oriental energy ] estimated the blemish on the front face of a film after carrying out friction processing of the 80-degree C TIN free still plate for the friction child of 400g of loads which set the film sample for 1 minute the condition for 30 round-trip/in a both-way distance of 100mm by macro-scopic observation.

O : a blemish is hardly accepted.

\*\* : A blemish is accepted partially.

x : A blemish is accepted in the whole surface.

More than \*\* is practical.

[0030] (3) Dissolve the assay polyester film of the ethylene terephthalate annular trimer in polyester film in hexafluoro alcohol / chloroform = 2 / 3 (v/V), settle polyester with a methanol, and carry out precipitate a \*\* exception. Evaporation to dryness of the filtrate is carried out, and this evaporation-to-dryness object is dissolved in dimethylformamide. This solution was developed by the liquid chromatography method, and the quantum of the amount of ethylene terephthalate annular trimers was carried out.

[0031]

(4) Retort the metal plate laminate film of 10cm angle of oligomer elution volumes of a metal plate laminate film for 30 minutes at 120 degrees C with 500 cc distilled water. The metal plate laminate film after processing was air-dried, the condition on the front face of a film was observed with the magnifier, and the existence of oligomer elution was judged.

[0032] 0.1 % of the weight of silicas condensation type [ with a [example 1] mean particle diameter of 1.5 micrometers ], By 0.70, after the ethylene terephthalate annular trimer content used as the melting extrusion amorphism sheet mixture of the polyethylene terephthalate 97 weight section which is 0.33 % of the weight, and the polyethylene terephthalate-polytetramethylene glycol ether block-copolymer 3 weight section by the T-die method, the limiting viscosity which low-oligomerized with the extraction method including 1 % of the weight of polystyrene resin extended 3.5 times in 3.5 times and a longitudinal direction at 90 degrees C to the lengthwise direction, carried out heat setting at 200 degrees C, and obtained the film with a thickness of 12 micrometers. They are adhesives (mixture of the polyurethane adhesive "ADOKOTO" by the Oriental ink company, and a curing agent) by solid content conversion to one side of this polyester film 4 g/m<sup>2</sup> It coated, and it dried, it aged at 40 degrees C for 24 hours, and the film for a lamination was obtained.

[0033] It laminated by the thermal laminating method to both sides of the cold stretch steel plate which carried out cleaning processing of the obtained film for a lamination, and the double-sided lamination steel plate was obtained.

[0034] The property of the obtained film for a lamination and a lamination steel plate is shown in Table 1.

[0035] Scratch-proof nature was excellent, and the slipping nature of the film in an elevated temperature and a metal is good, and they were [ the film and lamination steel plate which were obtained by this example also had few elution volumes of oligomer, and ] quality as the film for a metal lamination, and a lamination steel plate.

[0036] When canning was carried out as 3 piece cans, using the film obtained by this example as a boiler barrel inside, the inside of a base lid, and an object for external surface, canning was able to be carried out at high speed, without a scratch blemish going into the front face of this film in a canning process. Furthermore, although retorted by filling up this shaping can with coffee, there was no shift into the coffee of the oligomer from a film or an organic solvent, there was no change of the taste, and commodity value was high. Moreover, even if retorted, the deposit of oligomer was not accepted in base lid external surface.

[0037] The film for a lamination and the lamination steel plate were obtained by the same approach as an example 1 except having not used polystyrene resin in the [example 1 of comparison] example 1. The property of the film for these laminations and a lamination steel plate is shown in Table 1.

[0038] The film and lamination steel plate which were obtained in this example of a comparison had the bad slipping nature of the film in an elevated temperature, and a metal, are inferior to scratch-proof nature in it, and were low quality as the film for a metal lamination, and lamination steel plates.

[0039] Although canning was carried out as 3 piece cans like the example 1 using the film obtained in this example of a comparison, the scratch blemish went into the front face of this film in the canning process, and only the low thing of commodity value was obtained.

[0040] Although the film was produced by the same approach as an example 1 except having made the addition of polystyrene resin into 15 % of the weight in the [example 2 of comparison] example 1, there is much fracture of the film at the time of film production, and there was a problem practically.

[0041] The film for a lamination and the lamination steel plate were obtained by the same approach as an example 1 except the limiting viscosity manufactured by the melting polymerization method having used the polyethylene terephthalate whose ethylene terephthalate annular trimer content is 1.0 % of the weight by 0.65 including 0.1 % of the weight of silicas condensation type [ with a [example 3 of comparison] mean particle diameter of 1.5 micrometers ]. The property of the film for these laminations and a lamination steel plate is shown in Table 1.

[0042] It is inferior to scratch-proof nature, and an oligomer content is high, the film and lamination steel plate which were obtained in this example of a comparison had the bad slipping nature of the film in an elevated temperature, and a metal, and they were [ there were many oligomer elution volumes and ] low quality as the film for a metal lamination, and a lamination steel plate.

[0043] Although canning was carried out as 3 piece cans like the example 1 using the film obtained in this example of a comparison and it was filled up with coffee, the scratch blemish went into the front

face of this film at the canning process, and base lid external surface had an oligomer deposit by retorting, and commodity value was low.

[0044] The film for a lamination and the lamination steel plate were obtained by the same approach as an example 1 except having used 0.3 % of the weight of condensation type silicas of 1.5 micrometers of mean diameters, and the polyethylene ethylene terephthalate containing 1.0 % of the weight of low density polyethylene as a [example 2] inorganic particle. The property of the film for these laminations and a lamination steel plate is shown in Table 1.

[0045] The film and lamination steel plate which were obtained by this example had the good slipping nature of the film in an elevated temperature, and a metal, scratch-proof nature was also excellent and its oligomer elution volume was also quality as a film for a metal lamination few.

[0046] Although canning was carried out as 3 piece cans like the example 1 using the film obtained by this example and it was filled up with coffee, commodity value was high like the example 1.

[0047] The film for a lamination and the lamination steel plate were obtained by the same approach as the example 3 of a comparison except having changed to the condensation type silica of 1.5 micrometers of the [example 4 of comparison] mean diameters, and having used 0.2 % of the weight of low density polyethylene. The property of the film for these laminations and a lamination steel plate is shown in Table 1.

[0048] The film and lamination steel plate which were obtained in this example of a comparison were the thing of low quality like the film of the example 3 of a comparison.

[0049] Moreover, although canning was carried out as 3 piece cans and it was filled up with coffee, commodity value was low like the example 3 of a comparison.

[0050] The film for a lamination and the lamination steel plate were obtained by the same approach as an example 1 except 0.25 % of the weight of silicas condensation type [ with a [example 3] mean particle diameter of 2.4 micrometers ] and the limiting viscosity manufactured by the solid-state-polymerization method including 1.5 % of the weight of 6 nylon having used the polyethylene terephthalate whose ethylene terephthalate annular trimer content is 0.4 % of the weight by 0.75. The property of the film for these laminations and a lamination steel plate is shown in Table 1.

[0051] The film and lamination steel plate which were obtained by this example were quality like the example 1. Moreover, although canning was carried out as 3 piece cans and it was filled up with coffee, commodity value was high like the example 1.

[0052]

[Effect of the Invention] The polyester system film for a metal lamination of this invention is excellent in the slipping nature of the film in an elevated temperature, and a metal, as mentioned above. Since the scratch-proof nature on the front face of a film in a canning process is good, and canning is made at high speed and the elution of the oligomer from the film for a lamination is controlled also in heat-treatment after food restoration, such as retorting, the fall of the surface appearance by shift into the food of oligomer and deposit of the oligomer on the front face of a film does not take place. Therefore, the film of this invention is very useful as a film for a lamination of a metal plate.

[0053]

[Table 1]

	フイルム特性			ラミネート鋼板特性
	高温摩擦係数	耐スクラッチ性	エチレンテレフタレート環状三量体含有量(重量%)	オリゴマー溶出
実施例1	0.31	○	0.41	無
実施例2	0.28	○	0.39	無
実施例3	0.32	○	0.52	無
比較例1	0.65	×	0.40	無
比較例3	0.65	×	1.0	有
比較例4	0.62	×	1.0	有

---

[Translation done.]